

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-308939
(P2002-308939A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 210/02		C 0 8 F 210/02	4 J 0 1 1
2/24		2/24	Z 4 J 0 1 6
4/40		4/40	4 J 1 0 0
218/08		218/08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-109900(P2001-109900)

(22) 出願日 平成13年4月9日 (2001. 4. 9)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 谷本 征司

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 猪俣 尚清

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 村上 哲夫

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 乳化重合コントロール性に優れ、しかもホルムアルデヒドの含有量が顕著に少なく、かつ耐クリープ性に優れたエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化水素と酒石酸および/またはその金属塩からなるレドックス系重合開始剤を用い、エチレンと酢酸ビニルを加圧下に乳化重合する際に、(1) 重合系のpHを3~7に調整し、(2) さらに鉄化合物を添加し、(3) 酢酸ビニルの全量を初期に仕込み、(4) 全単量体100重量部に対して、全過酸化水素を0.01~0.2重量部使用し、(5) 残存酢酸ビニル濃度が10%となった後に、全過酸化水素の20~40%を添加して熟成を行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化水素と酒石酸および／またはその金属塩からなるレドックス系重合開始剤を用い、エチレンと酢酸ビニルを加圧下に乳化重合する際に、(1)重合系のpHを3～7に調整し、(2)さらに鉄化合物を添加し、(3)酢酸ビニルの全量を初期に仕込み、(4)全単量体100重量部に対して、全過酸化水素を0.01～0.2重量部使用し、(5)残存酢酸ビニル濃度が10%となった後に、全過酸化水素の20～40%を添加して熟成を行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項2】 酒石酸および／またはその金属塩が、L(+)-酒石酸および／またはL(+)-酒石酸ナトリウムである請求項1に記載のエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項3】 過酸化水素1モルに対して0.2～1モルの酒石酸および／またはその金属塩を使用し、さらに全単量体に対して1～50ppmの鉄化合物を使用する請求項1あるいは2に記載のエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の方法により得られたエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンであり、エマルジョン中に含まれるホルムアルデヒド濃度が5ppm未満であるエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乳化重合コントロール性に優れ、重合時間が短く、残存酢酸ビニルの量が少なく、かつ耐クリープ特性に優れ、しかもホルムアルデヒド含量が顕著に少ないエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）を保護コロイドとするポリ酢酸ビニル系樹脂エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工、壁紙などの分野で広く用いられている。上述のエマルジョン製造時に用いる重合開始剤としては通常、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの酸化剤が還元剤とともにレドックス系で用いられる。これらの中でも重合安定性、エマルジョンの耐水性などが要求される場合には過酸化水素が広く用いられている。過酸化水素の還元剤としては、過酸化水素とのレドックス反応が鋭敏であることから、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート（通称ロングリット、以下ロングリットと記述する）が頻用される。しかし、ロングリットは分解時にホルムアルデヒ

ドを発生するため、得られるエマルジョン中にホルムアルデヒドが含まれるという重大な問題点を有している。昨今の環境問題から、いわゆるノンホルマリン接着剤が強く求められており、前記重合開始剤の代替が急務となっている。

【0003】 そこで、ロングリットに変わる還元剤として酒石酸塩又はグリオキザール重亜硫酸塩を用いる手法が提案（特開平2000-212533号公報）されたが、ただ単にこれらの還元剤および酸化剤成分を使用しただけでは、乳化重合のコントロールが難しい。特にエチレン-酢酸ビニル共重合エマルジョンの製造においては、高圧力下での乳化重合であり重合のコントロールが難しいことは安全性の観点から致命的であった。また、グリオキザール重亜硫酸塩に代わっては、ホルムアルデヒド発生はないものの、ほぼ同様の危険性を有するアルデヒド化合物であるグリオキザールを発生することから、何ら問題点の解決になっていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで乳化重合コントロール性に優れ、重合時間が短く、残存酢酸ビニルの量が少なく、かつ耐クリープ特性に優れ、しかもホルムアルデヒドの含量が顕著に少ないエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有するエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化水素と酒石酸および／またはその金属塩からなるレドックス系重合開始剤を用い、エチレンと酢酸ビニルを加圧下に乳化重合する際に、(1)重合系のpHを3～7に調整し、(2)さらに鉄化合物を添加し、(3)酢酸ビニルの全量を初期に仕込み、(4)全単量体100重量部に対して、全過酸化水素を0.01～0.2重量部使用し、(5)残存酢酸ビニル濃度が10%となった後に、全過酸化水素の20～40%を添加して熟成を行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法が上記目的を満足するものであることを見出し、本発明を完成させるにいたった。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法に分散剤として用いられる、けん化度70モル%以上のPVA系重合体は、常法により、ビニルエステル系重合体をけん化することにより得ることができる。

【0007】 また、該分散剤は本発明の目的を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものであっても良い。このようなエチレン性不飽和単量体

としては、例えば、エチレン、プロピレン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルを重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0008】本発明の水性エマルジョンの分散剤として用いるPVA系重合体のけん化度は、70モル%以上であることが必要であり、より好ましくは、80モル%以上、さらに好ましくは85モル%以上である。けん化度が70モル%未満の場合には、PVA系重合体本来の性質である水溶性が低下するため乳化重合安定性が低下する場合がある。該PVA系重合体の重合度は、100~8000の範囲が好ましく、300~3000がより好ましい。重合度がこの範囲内にあるとき、良好な保護コロイド性が得られ、PVA系重合体の製造も容易となる。

【0009】分散剤として使用するPVA系重合体の使用量については特に制限はないが、分散質100重量部に対して好ましくは2~15重量部、より好ましくは3~10重量部の範囲である。該使用量がこの範囲内にあるとき、重合安定性及び放置安定性が良好となる。

【0010】本発明では、単量体として、エチレン及び酢酸ビニルが主に用いられる。これらの単量体を乳化共重合することにより、エチレン-酢酸ビニル系共重合体を分散質とするエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンが得られる。

【0011】本発明においては、使用する酢酸ビニルの全量を初期に仕込むことが必要である。酢酸ビニルの全量を初期に仕込むことで、耐クリープ特性に優れたエチレン-酢酸ビニル系樹脂エマルジョンが得られ、また重合時間を短縮できる長所がある。

【0012】また、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体を共重合しても構わない。このような単量体としては、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸およびその

エステル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸およびそのエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他N-ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体、さらにはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレートなどの多官能性単量体が挙げられる。

【0013】本発明の製造方法では、重合開始剤として過酸化水素と酒石酸および/またはその金属塩からなるレドックス系重合開始剤を用いる。酒石酸としては右旋性のL(+)酒石酸、左旋性のD(-)酒石酸、これら対掌体のラセミ化合物であるDL酒石酸があり、特に制限されないが、これらの中でもL(+)酒石酸を用いた場合、乳化重合コントロール性が顕著に良好であり、好ましく用いられる。また、酒石酸の金属塩を用いることも可能であり、金属の種類は特に制限されないが、酒石酸ナトリウムが好適に用いられる。中でもL(+)酒石酸ナトリウムが好ましく用いられる。L(+)酒石酸ナトリウムを用いた場合、重合コントロール性に優れるばかりでなく、後述する乳化重合時のpH調整が容易となる。

【0014】本発明では、過酸化水素の使用量は使用する全単量体に対して0.01~0.2重量部であることが必要であり、好ましくは0.02~0.15重量部、より好ましくは0.03~0.1重量部である。使用量が0.01重量部より少ない場合には重合反応速度が顕著に低下するため不適切であり、0.2重量部を越える場合には重合反応のコントロールが難しくなるため不適切である。

【0015】酒石酸および/またはその金属塩の使用量は特に制限されないが、過酸化水素1モルに対して0.2~1モルであり、好ましくは0.25~0.9モル、更に好ましくは0.3~0.8モルである。酒石酸および/またはその金属塩の使用割合が0.2モル未満の場合には重合反応のコントロール性が低下し、1モルを越える場合には乳化重合系のpH調整が困難になる場合がある。

【0016】本発明の製造方法では、乳化重合系のpHを3~7に調整することが重要で、4~6.5に調整することが好適である。乳化重合系のpHが3より低い場

合、過酸化水素と酒石酸および／またはその金属塩とのレドックス反応速度が顕著に低下し、重合のコントロールが難しくなるため不適切である。また乳化重合系のpHが7より高い場合、乳化重合中に酢酸ビニルの加水分解がおこる恐れが生じ不適切である。乳化重合系のpHの調整方法は特に制限されず、任意の緩衝剤を用いることが可能であるが、通常、酢酸ナトリウム、酢酸／酢酸ナトリウム系、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどが好ましく用いられる。前期した酒石酸の金属塩、たとえば酒石酸ナトリウムを使用する場合は緩衝剤を用いることなくpH調整することも可能である。本発明において乳化重合系のpHとは重合初期から重合終了までのpHをいい、本発明においては重合系のどの時点においてもpHが3～7にあることが重要である。

【0017】本発明の製造方法では、乳化重合系に鉄化合物を添加することが、乳化重合のコントロール性をより優れたものにすることから重要である。鉄化合物としては特に制限されないが、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硝酸第二鉄および硫酸第二鉄から選ばれる少なくとも1種の鉄化合物が好ましく用いられ、中でも塩化第一鉄、硫酸第一鉄が特に好ましく用いられる。

【0018】鉄化合物の使用量は特に制限されないが、通常使用する全単量体に対して1～50ppm、より好ましくは5～30ppmである。鉄化合物の使用量がこの範囲内にあるとき、重合のコントロールが良好であり、得られたエマルジョンを皮膜化した際に着色し難い。鉄化合物の添加方法も特に制限されないが通常、乳化重合初期に全量を添加する方法が好適である。

【0019】本発明においては、残存酢酸ビニル濃度が10%となった後（以下、重合後期と略記する場合がある）に、乳化重合に用いる全過酸化水素の20～40%を添加して熟成を行うことが重要である。重合後期に用いる過酸化水素が20%未満である場合、重合終了後の残存酢酸ビニルモノマー量が多くなる恐れがあり不適切である。また、重合後期に用いる過酸化水素が40%をこえる場合、残存酢酸ビニル濃度が10%になるまで（以下、重合前期と略記する場合がある）の時間が長くなり、生産性が悪化する恐れがあり不適切である。重合前期においては、加圧下、好適には30～70kg/cm²の加圧下に乳化重合を行うが、重合後期においては重合初期の圧力より5～35kg/cm²低い圧力下、好適には10～30kg/cm²低い圧力下にして、エチレンの一部を放出して熟成することが、残存酢酸ビニルの量を少なくできることから、好適である。重合初期の重合時間は3～7時間の範囲から選ばれる。また重合後期の熟成時間は0.3～3時間の範囲、好適には0.5～2時間の範囲から選ばれる。本発明によれば、重合時間（重合前期と重合後期の合計時間）を7間以内、さらには6時間以内の比較的短時間で、重合を終えることができる。

【0020】本発明の製造方法により得られるエチレン-酢酸ビニル樹脂系エマルジョンは、エマルジョン中に含まれるホルムアルデヒド濃度が5ppm未満であることが重要である。ここでエマルジョン中のホルムアルデヒド濃度の測定は、ガス検知管を用いて行った数値をいい、以下に示す実施例で測定方法を詳述する。エマルジョン中に含まれるホルムアルデヒド濃度が5ppm以上である場合、いわゆるノンホルマリンエマルジョンということは出来ない。ホルムアルデヒド濃度は3ppm未満であることがより好適であり、さらに1ppm未満であることがより好適である。

【0021】本発明の製造方法で得られるエチレン-酢酸ビニル樹脂系エマルジョンは、乳化重合後にアンモニア、苛性ソーダ等のアルカリにより、所望のpHに調整することができる。また、本発明の製造方法で得られるエチレン-酢酸ビニル樹脂系エマルジョンは、上記の方法で得られるエマルジョンをそのまま用いることができるが、必要があれば、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の各種エマルジョンを添加して用いることができる。なお、本発明に用いる分散剤としては、前述のけん化度70モル%以上のPVA系重合体が用いられるが、必要に応じて、従来公知のアニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の界面活性剤やヒドロキシエチルセルロースなどを併用することもできる。

【0022】本発明の製造方法により得られるエチレン-酢酸ビニル樹脂系エマルジョンは、エマルジョン中にホルムアルデヒドをほとんど含有しないかまたは全く含有せず、また耐クリープ性に優れているので、壁紙用ベースエマルジョン、建材特に内装用接着剤、塗料などとして好ましく用いられ、また紙管、製袋、合紙、段ボール用等の紙、パルプなどの紙加工用接着剤、一般木工等の木工用接着剤および各種プラスチック用の接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、混和剤、打雛ぎ材、紙加工および繊維加工などの分野でも好適に用いられる。

【0023】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、得られたエマルジョンのホルムアルデヒド含有量などのエマルジョン物性、乳化重合のコントロール性などを下記の要領で評価した。

【0024】（評価方法）

（1）ホルムアルデヒド含有量

10mlガラスバイアルにエマルジョンを0.1g採取し、40℃×1hr加温した後、ガス検知管（No.171SB：光明理科製、100ml吸引）で測定した。

（2）乳化重合のコントロール性…過酸化水素の添加を停止した際、速やかに重合による発熱が停止するか否か、あるいは過酸化水素の添加を開始した際、速やかに

重合が進行し発熱がおこるか否かを観察し、下記の基準で評価した。

◎：コントロール性非常に良好…過酸化水素の添加を停止した際に速やかに重合による発熱が停止し、かつ過酸化水素の添加を開始した際に速やかに重合が進行し発熱がおこる。

○：コントロール性良好…過酸化水素の添加を停止した際に速やかに重合による発熱が停止するが、過酸化水素の添加を開始した際に多少重合速度が遅くなり発熱が小さくなる。

△：コントロール性やや不良…過酸化水素の添加を停止した際に重合による発熱が停止し難い、または過酸化水素の添加を開始した際に速やかに重合が進行せず、発熱し難い。

×：コントロール不可…過酸化水素の添加を停止した際に速やかに重合による発熱が停止しない、または過酸化水素の添加を開始した際に発熱せず重合が進行しない。

(3) 重合時間…重合前期と重合後期の合計時間。

(4) 残存酢酸ビニル(VAc)…乳化重合終了後の残存酢酸ビニル単量体量をJIS K-6828により測定した。

(5) 耐クリープ物性…JIS K-6859に基づき試験を行った。すなわち、合板に得られたエマルジョンを100g/m²塗布した後、軟質塩ビフィルムを貼り合わせ(接着面積1cm²)、20℃で乾燥した。その後、塩ビフィルムの端に500gの荷重をかけ、下記の基準により評価した。

○1週間以上接着状態を維持、×1週間未満で剥離

【0025】実施例1

窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた耐圧50リットルオートクレーブにPVA-1(重合度1700、けん化度88モル%、(株)クラレ製PVA-217)を1061g、イオン交換水19440g、L(+)酒石酸8.3g、酢酸ナトリウム10g、塩化第一鉄0.4gを仕込み、95℃で完全に溶解し、その後60℃に冷却し、窒素置換を行った。水溶液のpHを確認したところpH=5.5であった。次に酢酸ビニル22360gを仕込んだ後、エチレンを45kg/cm²まで加圧した。0.4%過酸化水素(H₂O₂)水溶液1000gを5時間かけて圧入し、乳化重合を行った。残存酢酸ビニル濃度が10%となったところで、エチレンを一部放出し、エチレン圧力20kg/cm²とし、3%過酸化水素水溶液50gを圧入し、1時間熟成して、重合を完結させた。冷却後、pHを確認したところpH=4.6であった。10%水酸化ナトリウム水溶液を230g添加しエマルジョンのpHを5.5に調整し、60メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。その結果、固形分濃度54.5%、エチレン含量18重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(Em-1)が得られた。評価を前述の方法により行った。結果を表1に示す。

【0026】比較例1

実施例1においてL(+)酒石酸の代わりにロンガリットを用いた他は実施例1と同様にしてエマルジョン(Em-2)を得た。このエマルジョンの評価結果を併せて表1に示す。

【0027】比較例2

実施例1において酢酸ナトリウムを用いなかった他は実施例1と同様にしてエマルジョン(Em-3)を得た。このエマルジョンの評価結果を併せて表1に示す。

【0028】比較例3

実施例3において塩化第一鉄を用いなかった他は実施例1と同様にしてエマルジョン(Em-4)を得た。このエマルジョンの評価結果を併せて表1に示す。

【0029】比較例4

窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた耐圧50リットルオートクレーブにPVA-1を1061g、イオン交換水19440g、L(+)酒石酸8.3g、酢酸ナトリウム10g、塩化第一鉄0.4gを仕込み、95℃で完全に溶解し、その後60℃に冷却し、窒素置換を行った。水溶液のpHを確認したところpH=5.5であった。次に酢酸ビニル2236gを仕込んだ後、エチレンを45kg/cm²まで加圧した。5%過酸化水素水溶液24gを圧入して初期重合を行った後、酢酸ビニル20124gおよび0.4%過酸化水素700gを逐次添加して乳化重合を行った。残存酢酸ビニル濃度が10%となったところで、エチレンを一部放出し、エチレン圧力20kg/cm²とし、3%過酸化水素水溶液50gを圧入し、1時間熟成して重合を完結させた。冷却後、pHを確認したところpH=4.5であった。10%水酸化ナトリウム水溶液を230g添加しエマルジョンのpHを5.5に調整し、60メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。その結果、固形分濃度54.6%、エチレン含量19重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(Em-5)が得られた。評価を前述の方法により行った。結果を併せて表1に示す。

【0030】比較例5

窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた耐圧50リットルオートクレーブにPVA-1を1061g、イオン交換水19440g、L(+)酒石酸8.3g、酢酸ナトリウム10g、塩化第一鉄0.4gを仕込み、95℃で完全に溶解し、その後60℃に冷却し、窒素置換を行った。水溶液のpHを確認したところpH=5.4であった。次に酢酸ビニル22360gを仕込んだ後、エチレンを45kg/cm²まで加圧した。4.8%過酸化水素水溶液1000gを5時間かけて圧入し、乳化重合を行った。残存酢酸ビニル濃度が10%となったところで、エチレンを一部放出し、エチレン圧力20kg/cm²とし、5%過酸化水素水溶液360gを圧入し、1時間熟成して重合を完結させた。冷却後、pHを確認したところpH=5であった。10%水酸化ナトリウム

水溶液を230g添加しエマルジョンのpHを5.5に調整し、60メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。その結果、固形分濃度54.5%、エチレン含量18重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(Em-6)が得られた。評価を前述の方法により行った。結果を併せて表1に示す。

【0031】比較例6

窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた耐圧50リットルオートクレーブにPVA-1を1061g、イオン交換水19440g、L(+)酒石酸8.3g、酢酸ナトリウム10g、塩化第一鉄0.4gを仕込み、95℃で完全に溶解し、その後60℃に冷却し、窒素置換を行った。水溶液のpHを確認したところpH=5.5であった。次に酢酸ビニル22360gを仕込んだ後、エチレンを45kg/cm²まで加圧した。0.4%過酸化水素水溶液500gを5時間かけて圧入し、乳化重合を行った。残存酢酸ビニル濃度が10%となったところで、エチレンを一部放出し、エチレン圧力20kg/cm²とし、3%過酸化水素水溶液117gを圧入し、1時間熟成して重合を完結させた。冷却後、pHを確認したところpH=4.5であった。10%水酸化ナトリウム水溶液を230g添加しエマルジョンのpHを5.5に調整し、60メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。その結果、固形分濃度54.5%、エチレン含量18重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(Em-7)が得られた。評価を前述の方法により行った。結果を併せて表1に示す。

【0032】実施例2

実施例1においてPVA-1を1061g用いる代わりにPVA-2(重合度1700、けん化度95モル%、(株)クラレ製PVA-617)を1592g用いた他は実施例1と同様にしてエマルジョン(Em-8)を得た。このエマルジョンの評価結果を併せて表1に示す。

【0033】実施例3

実施例1においてL(+)酒石酸の代わりにL(+)酒石酸ナトリウムを当モル用いた他は実施例1と同様にしてエマルジョン(Em-9)を得た。このエマルジョンの評価結果を併せて表1に示す。

【0034】

【表1】

	PVA	H ₂ O (総量)	n-PO添加比率		還元剤	(モル/HPO)	鉄化合物		緩衝剤	pH		ホルムアルデヒド (ppm)	乳化重合の コントロール性	重合 時間	残 VAc (%)	耐 クリープ
			重合 前	重合 後			あり	(ppm)		初期	最後					
実施例1	PVA-1	0.02	72.7	27.3	L(+)酒石酸	0.48	あり	18.6	酢酸ナトリウム	5.5	4.6	0	◎	6	0.3	○
比較例1	PVA-1	0.02	72.7	27.3	ロカライト	0.49	あり	18.6	酢酸ナトリウム	4.0	3.7	35以上	◎	6	0.4	○
比較例2	PVA-1	0.02	72.7	27.3	L(+)酒石酸	0.49	あり	18.6	なし	3.4	2.4	0	△	8	1.2	○
比較例3	PVA-1	0.02	72.7	27.3	L(+)酒石酸	0.49	なし	0	酢酸ナトリウム	5.5	4.1	0	△	8.5	1.1	○
比較例4	PVA-1	0.02	72.7	27.3	L(+)酒石酸	0.49	あり	18.6	酢酸ナトリウム	5.5	4.5	0	△	7.5	0.3	○
比較例5	PVA-1	0.24	72.7	27.3	L(+)酒石酸	0.49	あり	18.6	酢酸ナトリウム	5.4	5	0	△	5	0.3	○
比較例6	PVA-1	0.02	36.4	63.6	L(+)酒石酸	0.49	あり	18.6	酢酸ナトリウム	5.5	4.5	0	○	9	0.4	○
実施例2	PVA-2	0.02	72.7	27.3	L(+)酒石酸	0.48	あり	18.6	酢酸ナトリウム	5.8	4.7	0	◎	8.5	0.3	○
実施例3	PVA-1	0.02	72.7	27.3	L(+)酒石酸 ナトリウム	0.49	あり	18.6	酢酸ナトリウム	5.5	4.5	0	◎	6	0.3	○

HPO: 全重量体100重量部に対する重量部
HPO比率: 重合前期及び重合後期に使用したHPOの比率
還元剤: n-POに対するモル比

【0035】

【発明の効果】本発明の製造方法は、乳化重合のコントロール性に優れ、重合時間が短く、また残存酢酸ビニルの量が少なく、また本発明の製造方法により得られるエチレン-酢酸ビニル樹脂系エマルジョンは、ホルムアルデヒドをほとんど含有しないかまたは全く含有せず、また耐クリープ性に優れているので、壁紙用ベースエマルジョン、建材特に内装用接着剤、塗料などとして好まし

く用いられ、また紙管、製袋、合紙、段ボール用等の紙、パルプなどの紙加工用接着剤、一般木工等の木工用接着剤および各種プラスチック用の接着剤、含浸紙用、

不織製品用のバインダー、混和剤、打継ぎ材、紙加工および繊維加工などの分野でも好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA01 AA03 AA05 AA10 AB04
BA03 BA07 BB07 BB09 DA01
KA15 KA16 KB05 KB09 KB13
KB29
4J015 CA03
4J100 AA02P AG04Q CA04 EA07
FA03 FA20 FA34 JA03 JA11
JA13